第 31 卷 第 2 期
2017 年 2 月

材料研究学报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 31 No. 2
Feb. 2017

超支化环氧树脂增韧增强苯并噁嗪树脂

靳奇峰[1,2] 姜冬月[2] 佟丽娜[2] 谭荔元[2]

1 湖南工业大学包装新材料与技术重点实验室 株洲 412007
2 辽宁师范大学化学化工学院 大连 116029

摘 要 将芳香二元胺型苯并噁嗪(DDM)与全脂肪链超支化环氧树脂(AHEP)按照不同配比进行共混固化，制备出完全相容的DDM/AHEP共混固化物。用傅里叶变换红外光谱和差示扫描量热仪研究了共固化体系的固化物结构特征及其固化反应行为。使用动态热机械性能分析仪表征了共固化体系固化物的热机械性能，结果表明，共混固化物的冲击强度和弯曲模量协同增韧增强。当AHEP添加量为5%(质量分数)时DDM/AHEP固化物的弯曲模量比纯苯并噁嗪树脂提高了11.5%，冲击强度则提高了167%。共混固化物的断面形貌，呈现出原位增韧增强的特征。

关键词 有机高分子材料，超支化环氧树脂，苯并噁嗪树脂，固化反应，改性

中图分类号 TQ323.1 **文章编号** 1005-3093(2017)02-0145-07

Simultaneously Toughening and Reinforcing Modification of Benzoxazineresin with Hyperbranched Epoxy

JIN Qifeng[1,2], JIANG Dongyue[2], TONG Lina[2], TAN Liyuan[2]

1 Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China

2 School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China

Correspondent: JIN Qifeng, Tel: 13079848662, E-mail: jqf701@sina.com

Supported by Doctoral Foundation of Liaoning Province (No. 20111066)

Manuscript received 2016-03-31; in revised form 2016-08-26

ABSTRACT Fullycompatibleblend cured resins DDM/AHEP were prepared by incorporating different among of aliphaticand epoxide-functional hyperbranched polymer (AHEP) into an aromatic-diamine type-benzoxazine(DDM) network without cure-induced phase separation. Then their structure and thermo-mechanical property were investigated by means of FTIR,DSC and DMA. The results show that the Young's modulus and impact toughness of DDM could be simultaneously enhanced by the incorporating AHEP. Flexural strength and impact strength of the cured DDM/AHEP blend approach a maximum for5% incorporationof AHEP, representing an increase of over 11.5% and 167% respectively in comparison to that of the original DDM. The fracture surface morphology of the cured blend has the characteristic of in-situ toughness enhancement.

KEY WORDS organic polymer materials, hyperbranched epoxy, polybenzoxazine, curing reaction, modification

苯并噁嗪树脂是一类新型热固性树脂，具有固化收缩率小，残炭率高等特点[1,2]。但是未改性的苯并噁嗪树脂其固化物脆性大、耐冲击性能差，阻碍其发展和应用[3]。关于苯并噁嗪树脂共混增韧改性的研究，主要有采用液态端羧基丁腈橡胶等对苯并噁嗪树脂进行增韧改性[4]。但是液态橡胶的强度、模量和耐热性较差，使体系模量尤其是在湿热条件下的力学性能大幅度降低。与环氧树脂、双马来酰亚胺和氰酸酯树脂等热固性树脂共混，可提高聚苯并噁嗪的韧性[5-7]。将热塑性树脂分散在苯并噁嗪树脂

资助项目 辽宁省博士启动基金(20111066)
收稿日期 2016-03-31 **定稿日期** 2016-08-26
作者简介 靳奇峰，1976年生，副教授，博士
通讯作者 靳奇峰, jqf701@sina.com, 研究方向为高性能聚合物的开发及应用
DOI 10.11901/1005.3093.2016.172

基体中形成半互穿网络或连续相或相反转等结构，可实现增韧改性[8]。

与上述传统线型结构改性剂相比，超支化聚合物具有高度支化结构、较低的粘度以及优良的工艺性能[9]，其活性端基可提高与苯并噁嗪树脂的反应活性和相容性，显示出良好的增韧效果，是改性苯并噁嗪树脂的一种新途径。超支化聚硼酸酯通过与苯并噁嗪树脂形成的分子间空穴吸收能量，使基体的韧性明显改善[10]。Li等[11]合成的反应性超支化聚磷酸酯可催化苯并噁嗪树脂固化反应，形成的共混体系具有良好的冲击韧性和阻燃性能。张俊珩等[12]研究了超支化环氧树脂(HBPE-2)改性双酚A型苯并噁嗪树脂-双酚A型环氧树脂杂化体系，结果表明: HBPE-2以纳米级尺寸均匀分散在杂化树脂中形成了相分离明显的海岛结构，体系呈现韧性断裂特征。

为了改善聚苯并噁嗪韧性并保持或提高原有的机械性能，本文将含柔性基团超支化环氧树脂引入到苯并噁嗪树脂交联网络中制备均相共固化体系，探讨其固化反应行为、交联网络结构、力学性能和断面形貌。

1 实验方法

实验用原料: 1，2，7，8-二环氧辛烷(DEO)的纯度为97%；1，1，1-三(羟甲基)乙烷(THME)纯度为98%；四丁基氯化铵纯度为98%；四氢呋喃(THF)、氯仿及无水硫酸钠，分析纯；芳香二元胺型苯并噁嗪(DDM)，噁嗪环成环率≥95%。

按照文献[13]将自制的超支化环氧树脂(AHEP，环氧值为0.25 mol/100 g，重均分子量为4150 g/mol)和DDM按一定配比置于单口烧瓶中，加热至熔融后转移到预热的模具中，在120℃真空烘箱中抽真空脱除气泡后转入热鼓风烘箱。最后按140℃/2 h+160℃/2 h+200℃/4 h的工艺将其固化。

使用NicoletS50型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测试样品的红外光谱，波数测试范围为400~4000 cm^{-1}。用DSC1 STAR^e System型差示扫描量热仪研究共混物的固化行为。样品的用量约为10 mg。测试条件: N_2保护，气体流速为50 mL/min，测试温度为室温-350℃。使用TAQ800型动态热机械分析仪测试固化后的样品。测试频率为1 Hz，采用拉伸模式，温度为室温至300℃，升温速率3℃/min。参照国标GB/T9341-2008，采用三点弯曲模式，在2011-2TG06 WSM-20KN型实验机上测试弯曲性能。试验温度为室温，加载速度2.0 mm/min，负荷传感器额定值50 kN，夹具间最大位移60.00 mm，试样尺寸为(80±2) mm×(10±0.2) mm×(4±0.2) mm，测试的样条不少于5个。参照国标GB/T1043.1-2008，使用XJJ-5型简支梁冲击试验机测试冲击性能，试样的尺寸为(80±2) mm×(10±0.2) mm×(4±0.2) mm，测试的样条不少于5个。在PhenomProx型扫描电镜(SEM)上观察冲击试验样品断面喷金后的微观形貌。

2 结果和讨论

2.1 共固化体系固化反应行为及其固化物的结构特征

图1给出了AHEP质量分数为10%的共固化产物(DDM/AHEP-10)、苯并噁嗪单体(DDM)及其固化产物(PDDM)红外谱图。由DDM谱图可见，在932 cm^{-1}出现噁嗪环特征吸收峰[14]，在1363cm^{-1}出现噁嗪环中C-N-C的振动吸收峰[15]。从产物的PDDM红外谱图可见，DDM固化后噁嗪环在932、1363 cm^{-1}处的特征吸收峰消失，在3361 cm^{-1}处出现新的酚羟基特征吸收峰，表明噁嗪环在固化过程中发生了开环反应。与PDDM红外谱图对照，DDM/AHEP-10红外谱图中噁嗪环特征吸收峰及环氧基特征吸收峰(910 cm^{-1})[16]亦已消失。这表明，在共固化产物中DDM在高温条件下已进行开环聚合反应，且其开环聚合形成的酚羟基在Mannich桥上叔胺催化作用下与AHEP中的环氧端基反应，使二者之间以共价键相连接。在DDM/AHEP-10红外谱图中，1221 cm^{-1}处为噁嗪环开环产生的酚羟基面外振动特征吸收峰[17]。与PDDM红外谱图比较，该处吸收峰的强度明显减弱，这也说明DDM开环产生的酚羟基和AHEP环氧基发生了反应。在高温条件下DDM的开环反应以

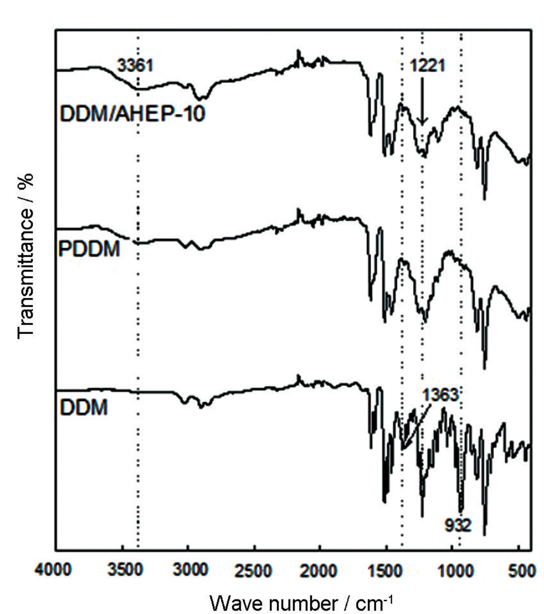


图1 DDM、PDDM及DDM/AHEP-10共固化产物的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectraof DDM, PDDMandcured DDM/AHEP-10 blend

及与AHEP共聚反应示意图，如图2所示。

图3给出了DDM与DDM/AHEP-10共混物DSC曲线。由图3可知，与DDM相同，DDM/AHEP-10共混物在固化过程中只出现一个固化放热峰，说明DDM的开环反应以及PDDM与AHEP环氧端基的开环反应发生在同一温度区域，二者之间发生了协同反应，与上述红外谱图的分析结果相一致。

DDM/AHEP-10共混物初始固化温度为175℃，峰值温度为225℃，相比DDM的初始固化温度(200℃)和峰值温度(235℃)均有较大幅度降低，较低的固化温度有利于苯并噁嗪树脂的成型加工，也减少了能源损耗。共混物固化温度降低，源于AHEP的分子结构和反应活性。AHEP的球形分子结构使其在室温下具有较低黏度，在固化时使AHEP环氧端基具有较高的流动性进而提高其反应活性，使固化反应容易进行并向低温方向移动[18,19]。

固化反应表观活化能(△E)的大小决定了固化反应的难易程度，△E越小则固化反应活性越高。本文采用Kissinger[20]和Ozawa[21]两种方法分别计算了DDM和DDM/AHEP-10共混物的△E，采用等转化率法[22]计算了指前因子A和反应级数n，结果列于表1。由表1可知，DDM/AHEP-10共混物的△E比DDM有明显降低。这表明，共固化体系固化反应更容易进行，致使其固化温度会低于DDM，从而有助于改善体系的加工性能。

固化度是聚合物合金或共混体系中树脂发生固化交联反应的程度，即树脂基体中已发生交联反应的官能团数目占可固化官能团总数的百分比[23]。固化度是评价材料物理性能的重要参数，其值表征体系的交联密度、T_g以及材料的机械性能。参照文献[13]的方法计算DDM/AHEP共固化体系固化度，结果列于表2。由表2可知，随着AHEP含量的增加共固化体系固化度呈下降趋势。共固化体系固化时，

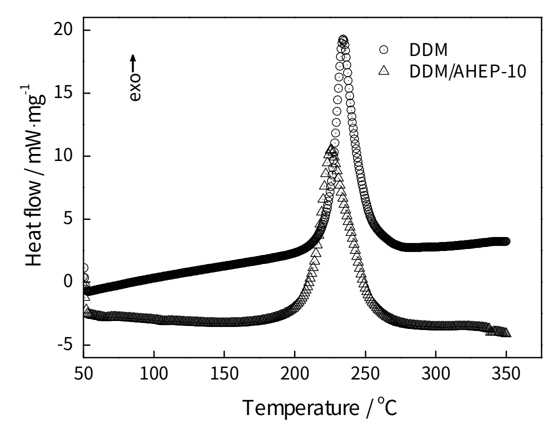


图3 DDM与DDM/AHEP-10共混物的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of DDM and DDM/AHEP-10 blend

DDM PDDM

PDDM AHEP

cured DDM/AHEP blend

图2 DDM与AHEP共聚反应的示意图

Fig.2 Copolymerization of DDM and AHEP

表1 DDM与DDM/AHEP-10共混物的△*E*、*A*以及*n*

Table 1 △*E*、*A* and *n* of DDM and DDM/AHEP-10 blend

	Method	△*E* (kJ/mol)	△ $\bar{E}$ (kJ/mol)	*A*(min^{-1})	*n*
DDM	"Kissinger"	83.81			
	"Ozawa"	91.04	88.43	5.260×10^{9}	0.9100
DDM/AHEP-10	"Kissinger"	70.68			
	"Ozawa"	78.26	74.47	2.250×10^{7}	0.6270

表2 DDM/AHEP共混体系的反应热焓和固化度

Table2 Heat of reaction and the curing degree of DDM/AHEP blends

AHEP, mass fraction (%)	Total[a] (J/g)	Residual[b] (J/g)	Degree of cure (%)
0	351.38	41.81	88.1
5	290.67	39.53	86.4
10	313.79	45.44	85.5
15	255.93	40.45	84.2

[a] Uncured specimens, room temperature to 350℃, 10℃/min.

[b] Cured at 200℃, 4 h; reheated from room temperature to 350℃, 10℃/min

DDM自身及其与AHEP之间均可发生开环固化反应。鉴于AHEP含有大量环氧端基，根据Carothers方程(P_c=2/f_{avg})可知，增加AHEP的含量会提高共固化体系的平均官能度(f_{avg})，使体系凝胶点(P_c)降低。在P_c时共固化体系反应基团的流动性被限制，因此随着AHEP含量的增加在共固化体系中未反应的官能团的数量增加，使共固化体系的固化度降低。

2.2 共固化体系固化物的热机械性能

图4给出了不同AHEP含量DDM/AHEP共固化产物的tanδ谱图。在所测温度范围内共固化体系只呈现出较为明显的α转变(150~230℃)，所对应的tanδ峰值温度即为固化物的T_g。如图4所示，所有DDM/AHEP共固化产物的tanδ峰均没有裂分，只出现一个T_g。这表明，AHEP与DDM在分子水平上具有很好的相容性，其共固化产物没有出现相分离情况。随着AHEP含量的增加DDM/AHEP共固化体系的T_g逐渐降低，因为高度支化的AHEP是含有醚键的脂肪族化合物，其T_g(−20℃)较低[24]，将其引入交联网络使共固化体系链段具有较好的柔顺性。

参照文献[11]采用公式V_e=E_r/3RT，可计算共混固化物的交联密度(V_e)。式中T=T_g+30℃，E_r为T所对应的共固化产物储能模量，R为气体常数(8.314 J·K^{-1}·mol^{-1})。计算结果列于表3。由表3可

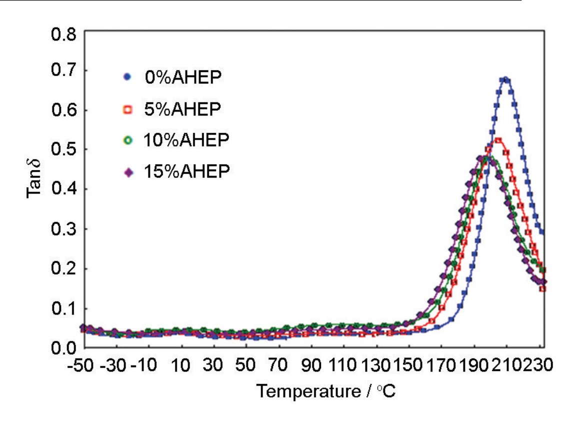


图4 DDM/AHEP共固化产物中AHEP含量与tanδ的关系

Fig.4 Tanδ as a function of AHEP content in cured DDM/AHEP blends

表3 DDM/AHEP共固化体系固化物的交联密度

Table3 Crosslink density of cured DDM/AHEP blends

AHEP/%, mass fraction	T_g/℃	T/℃	E_r/MPa	V_e/mol·m^{-3},×10^{3}
0	209	239	40.19	3.1
5	204	234	29.37	2.3
10	200	230	35.92	2.9
15	197	227	30.01	2.4

知，共固化体系表观交联密度均低于纯苯并噁嗪树脂，且当AHEP含量为10%时共固化产物交联密度具有极大值。

如前所述，随着AHEP含量的增加共固化体系固化度降低，使固化后交联网络的刚性(储能模量)下降，由公式V_e=E_r/3RT可知，共固化产物的V_e比纯苯并噁嗪树脂降低。在共固化体系中AHEP与DDM开环后发生反应，因此提高AHEP的含量将同时增加共固化体系脂肪链比例和平均官能度的数量。脂肪链含量的增加会提高链的柔顺性，使材料储能模量降低。但是，共固化体系平均官能度的增加会提高理论交联点的数量，进而形成具有较高模量的网络结构。这两种因素的共同作用使AHEP含量为10%时共固化产物的储能模量出现极大值，而高的交联密度则赋予材料"刚性"的交联网络。

2.3 共固化体系固化物力学性能

图5和图6给出了DDM/AHEP共固化产物弯曲强度和弯曲模量与AHEP含量间的变化关系。由图5可知，不同含量AHEP的加入对共固化产物弯曲强度有不同程度的影响。在共固化体系中当AHEP含量为10%(质量分数，下同)时弯曲强度最大，为148 MPa，高于纯苯并噁嗪树脂的弯曲强度(138 MPa)。共固化体系弯曲强度变化规律与其交联密度变化趋势相似，即当AHEP含量为10%时共固化产物的交联密度最大，而此时其弯曲强度也最佳。由图6可知，当AHEP添加量为5%和10%时共固化产物的弯曲模量均高于聚苯并噁嗪，其中AHEP添加量为5%时共固化产物的弯曲模量达到最大值4.18 GPa，比聚苯并噁嗪(3.75 GPa)提高了11.5%。当AHEP添加量为15%时共固化产物的弯曲模量为3.72 GPa，与聚苯并噁嗪的相当。

AHEP除含有环氧端基外，其内部还有大量“悬垂”的羟基(图2)。DDM开环聚合生成的酚羟基与AHEP环氧端基反应后便将AHEP中“悬垂”的羟基引入到交联网络中。这些羟基及DDM开环聚合生成的酚羟基与Man-nich桥的N原子可形成分子内和分子间氢键。图1中DDM/AHEP-10共固化产物在3361 cm^{-1}处(-OH)吸收峰强度明显高于PDDM，说明共固化产物交联网络结构中有大量的羟基。这种次价键(氢键作用)会大大增强分子间的作用力，提高交联网络的内聚能密度，使共固化产物呈现出高模量特征。由DMA研究可知，随着AHEP含量的增加共固化体系的T_g呈现出下降趋势，而交联网络的弯曲模量较聚苯并噁嗪则出现增加现象，表现出反增塑作用[25-27]。

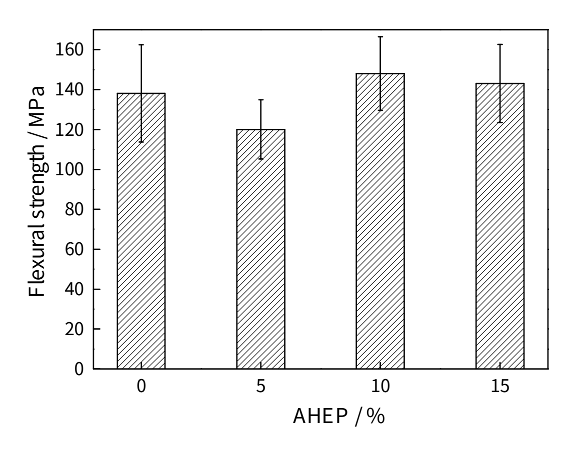


图5 DDM/AHEP共固化产物的弯曲强度与AHEP含量的关系

Fig.5 Flexural strength of cured DDM/AHEP blends as a function of AHEP content

图7给出了DDM/AHEP共固化产物冲击强度与AHEP含量间的关系。由图7可知，AHEP的加入明显地提高了聚苯并噁嗪的冲击强度。当AHEP含量为5%时共固化产物的冲击强度最大，为15.34 kJ/m^2，比聚苯并噁嗪(5.76 kJ/m^2)的冲击强度提高了167%。随着AHEP含量的增加共固化产物的冲击强度呈下降趋势，但是仍然比聚苯并噁嗪的高。共固化体系韧性改善的原因是，加入的AHEP为含醚键的脂肪族超支化环氧树脂，其分子结构具有较好的柔顺性。同时，AHEP在交联网络中均匀分散形成均相体系，能耗散外界施加的能量。

2.4 共固化产物断面形貌

图8给出了聚苯并噁嗪和共固化产物冲击试样的断裂形貌SEM图。由图8a可见，聚苯并噁嗪的断面较为光滑、平整，裂纹方向单一，没有出现应力分散及屈服现象，表现出典型的脆性断裂特征。引入AHEP后共固化产物的断面纹路较为集中并有分叉，且出现纤维拔起的现象(图8b)。在共固化产物

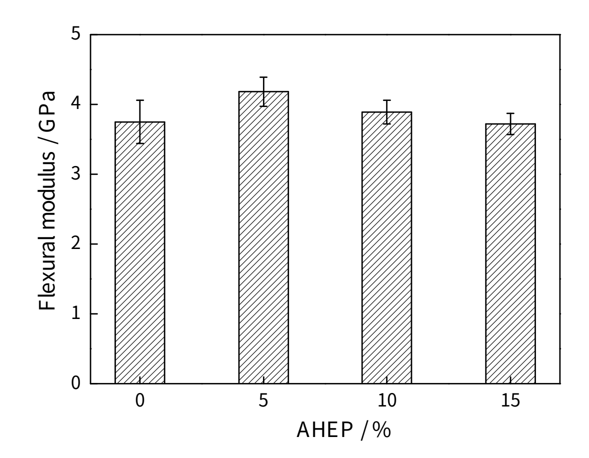


图6 DDM/AHEP共固化产物的弯曲模量与AHEP含量的关系

Fig.6 Flexural modulus of cured DDM/AHEP blends as a function of AHEP content

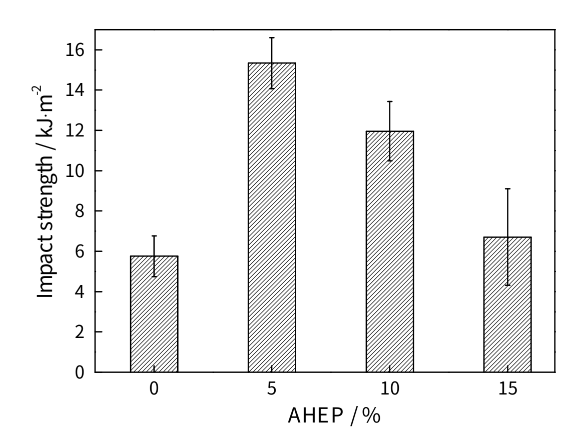


图7 DDM/AHEP共固化产物的冲击强度与AHEP含量的关系

Fig.7 Impact strength of cured DDM/AHEP blends as a function of AHEP content

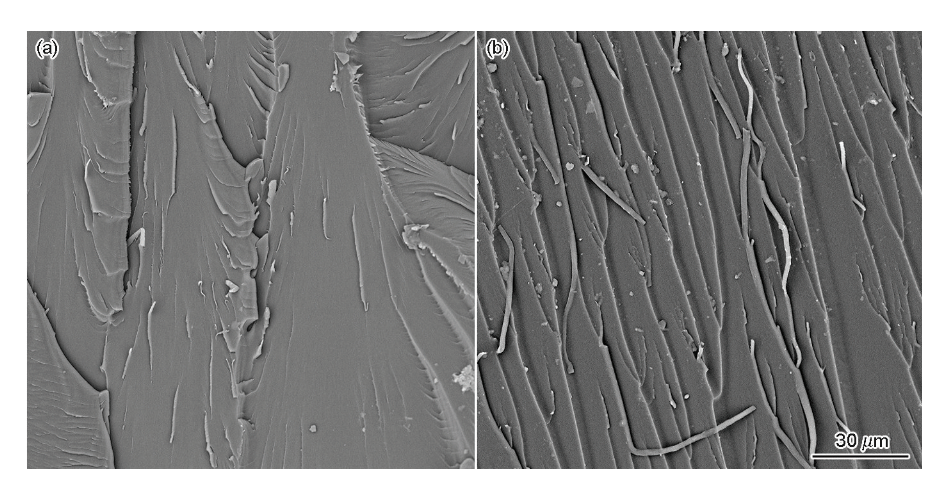


图8 DDM固化物和DDM/AHEP-10共固化产物的冲击试样的断裂表面SEM照片

Fig.8 SEM images of fracture surfaces from impact specimens (a) cured DDM sample, (b) cured DDM/AHEP-10 blend

中较多的裂纹可吸收断裂能并阻止裂纹扩展，从而改善苯并噁嗪树脂基体的韧性。从SEM照片还可见，DDM/AHEP-10共固化产物为均相体系，未出现明显的两相结构。结合DMA和力学性能可以判断，其断裂形貌呈现出原位增韧增强特征[28]。

3 结论

以脂肪族超支化环氧树脂为改性剂制备出完全相容的DDM/AHEP共固化体系，通过DDM与AHEP开环共固化反应形成了均一网络结构，使共固化产物的性能得到原位增强。

AHEP的加入降低了共混物固化温度，改善了共固化体系加工性能。AHEP可同时改变共固化体系平均官能度数量及脂肪链含量，二者的协同作用使DDM/AHEP-10共固化产物具有较高的交联密度。DDM/AHEP均相体系固化物的力学性能比基体树脂有较大幅度的提高。当AHEP含量为5%时，共固化产物的弯曲模量和冲击强度都有很大的提高。

参 考 文 献

[1] Zeng M, Wang J, Li R R, et al.The curing behavior and thermal property of graphene oxide/benzoxazinenanocomposites [J]. Polymer, 2013, 54: 3107

[2] Zhang K, Ishida H.Thermally stable polybenzoxazines via ortho-norbornene functional benzoxazine monomers: unique advantages in monomer synthesis, processing and polymer properties[J]. Polymer, 2015, 66: 240

[3] Nash N H, Ray D, Young T M, et al.The influence of hydrothermal conditioning on the Mode-I, thermal and flexural properties of carbon/benzoxazine composites with a thermoplastic toughening interlayer [J]. Comp. Part A: Appl. Sci. Manuf., 2015, 76: 135

[4] Xiang H, Ling H, Gu Y.Toughening modification of benzoxazine with CTBN rubber[J]. China Synth. Resin Plast., 2010, 27(6): 21
(向 海, 凌 红, 顾 宜. 羧基丁腈橡胶增韧改性苯并噁嗪树脂[J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27(6): 21)

[5] Rimdusit S, Kunopast P, DueramaeI.Thermomechanical properties of arylamine-based benzoxazine resins alloyed with epoxy resin [J]. Polym. Eng. Sci., 2011, 51: 1797

[6] Jin L, Agag T, Ishida H.Bis(benzoxazine-maleimide)s as a novel class of high performance resin: synthesis and properties [J]. Eur. Polym. J., 2010, 46: 354

[7] Wu G L, Kou K C, Zhuo L H, et al.Preparation and characterization of novel dicyanate/benzoxazine/bismaleimide copolymer[J]. Thermochim. Acta, 2013, 559: 86

[8] Saz-Orozco B D, Ray D, Kervennic A, et al. Toughening of carbon fibre/polybenzoxazine composites by incorporating polyethersulfone into the interlaminar region [J]. Mater. Design, 2016, 93: 297

[9] De B, Karak N.Novel high performance tough hyperbranched epoxy by an A_2+B_3polycondensation reaction[J]. J. Mater. Chem. A, 2013, 1: 348

[10] Si J J, Xu P J, He W, et al. Bis-benzoxazine resins with high char yield and toughness modified by hyperbranched poly (resorcinol borate) [J]. Comp. Part A: Appl. Sci. Manuf., 2012, 43: 2249

[11] Li S F, Wang H L, Tao M. Synthesis and characterization of a new reactive hyperbranched polyphosphate ester, and its modification on benzoxazine-bisoxazoline resins [J]. Des. Monomers Polym., 2014, 17: 693

[12] Zhang J H, Liu T T, Liu C H, et al.Benzoxazine toughened and reinforced by hyperbranched epoxy resin [A]. Academic of National Polymer Materials Science and Engineering Conference (part II) [C]. Beijing: Chinese Chemical Society, 2014: 553
(张俊珩, 刘婷婷, 刘春海等. 超支化环氧树脂增韧增强改性苯并噁嗪树脂的研究[A]. 2014年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文集(下册)[C]. 北京: 中国化学会, 2014: 553)

[13] Jin Q F, Misasi J M, Wiggins J S, et al. Simultaneous reinforcement and toughness improvement in an aromatic epoxy network with an aliphatic hyperbranched epoxy modifier [J]. Polymer, 2015, 73: 174

[14] Kumar S R, Dhanasekaran J, Mohan S K. Epoxybenzoxazine based ternary systems of improved thermo-mechanical behavior

for structural composite applications [J]. RSC Adv., 2015, 5: 3709

[15] Fu Z E, Xu K, Liu X, et al.Synthesis, characterization and thermal properties of fluorene-based benzoxazines[J]. Polym. Mater. Sci. Eng., 2012, 28(2): 5
(付子恩, 许 凯, 刘新等. 芴基苯并噁嗪的合成表征及热性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(2): 5)

[16] Zhao R X, Zhang D Z, Lu S P, et al.Synthesis and characterization of trifunctional epoxy resin [J]. Thermosetting Resin, 2013, 28(5): 6
(赵仁翔, 张德震, 陆士平等. 三官能团环氧树脂的合成及表征[J]. 热固性树脂, 2013, 28(5): 6)

[17] Li Y L, Tang B M, Liang Z Q, et al. Study on the curing process of benzoxazine- epoxy copolymerization[J]. Thermosetting Resin, 2008, 23(2): 15
(李艳亮, 唐邦铭, 梁子青等. 苯并噁嗪/环氧树脂共聚固化过程研究[J]. 热固性树脂, 2008, 23(2): 15)

[18] Li Y M, Fang X, Ren T T, et al. Study on the performance of butyl amine-fluorenylbenzoxazine[J]. Chem. Adhes., 2013, 35(2): 10
(黎亚明, 方 雪, 任甜甜等. 丁胺-芴基苯并噁嗪/环氧共混树脂的性能研究[J]. 化学与黏合, 2013, 35(2): 10)

[19] Liu M Q, Liu J J, Zou W. Research progress of benzoxazine and polybenzoxazine in the preparation of C/C composites [J]. Mater. Rev., 2012, 26(3): 88
(刘明强, 刘建军, 邹 武. 苯并噁嗪及其在制备C/C复合材料领域的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(3): 88)

[20] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Anal. Chem., 1957, 29: 1702

[21] Ozawa T.Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis [J]. J. Therm. Anal., 1970, 2: 301

[22] Liu X D, Cheng J, Lin X, et al.Curing kinetics of epoxy resins/amine system and epoxy/episulfide resin/amine system [J]. CIESC J., 2013, 64: 4046
(刘晓东, 程 珏, 林欣等. 环氧树脂和环氧/环硫树脂与胺的固化反应动力学[J]. 化工学报, 2013, 64: 4046)

[23] Holroyd M, Ilie N. Effects of exposure time and exposure distance on the degree of cure in light-activated pit and fissure sealants [J]. J. Dent., 2013, 41: 1222

[24] Emrick T, Chang H T, Fréchet J M J. Thepreparation of hyperbranchedaromatic and aliphatic polyether epoxies by chloride-catalyzed proton transfer polymerization from AB_n and A_2+B_3monomers [J]. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2000, 38: 4850

[25] LaiarinandrasanaL, Fu Y, Halary J L. Toughness improvement of epoxy networks by nanophase-separating antiplasticizers [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2012, 123: 3437

[26] Tu J W, Tucker S J, Christensen S, et al. Phenylenering motions in isomeric glassy epoxy networks and their contributions to thermaland mechanical properties [J]. Macromolecules, 2015, 48: 1748

[27] MarksM J, Snelgrove R V.Effect of conversion on the structure-property relationships of amine-cured epoxy thermosets [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2009, 1: 921

[28] Tomuta A, Ferrando F, SerraÀ, etal.New aromatic-aliphatic hyperbranched polyesters with vinylic end groups of different length as modifiers of epoxy/anhydride thermosets [J]. React. Funct. Polym., 2012, 72: 556

(责任编辑:吴 岩)

